

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07088376 A**

(43) Date of publication of application: **04.04.95**

(51) Int. Cl. **B01J 23/89**
C01B 3/40

(21) Application number: **05255245**

(22) Date of filing: **20.09.93**

(71) Applicant: **IDEMITSU KOSAN CO LTD**

(72) Inventor: **KARIYA FUMISUKE**
YANAGINO YUKI
MATSUMOTO HIROTO
KITAMURA TADAKUNI
FURUYA ATSUSHI

(54) **CATALYST FOR
STEAM-REFORMING-HYDROCARBON**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a low-cost catalyst suitable for use in a plant for producing hydrogen for a fuel cell, having such performance as a long service life, high activity and high-strength and capable of operation in a low ratio of steam to carbon.

CONSTITUTION: Lanthanum oxide and cobalt are parried as cocatalysts on an alumina carrier with zirconia carried using a zirconia sol as a precursor and ruthenium is incorporated as an active component to obtain the objective catalyst.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-88376

(43) 公開日 平成7年(1995)4月4日

(51) Int.Cl.⁶

B 0 1 J 23/89

C 0 1 B 3/40

識別記号

庁内整理番号

M 8017-4G

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全5頁)

(21) 出願番号

特願平5-255245

(22) 出願日

平成5年(1993)9月20日

(71) 出願人

000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72) 発明者

苅谷 文介

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(72) 発明者

柳野 友樹

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(72) 発明者

松本 寛人

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(74) 代理人

弁理士 穂高 哲夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭化水素の水蒸気改質用触媒

(57) 【要約】

【目的】 燃料電池用の水素製造プラント等に好適に使用できる安価で、長寿命、高活性、高強度といった性能を有し、低スチーム／カーボン比で運転が可能な炭化水素の水蒸気改質用触媒を提供する。

【構成】 ジルコニアゾルを前駆体とするジルコニアを担持させたアルミナ担体に、酸化ランタン及びコバルトを助触媒として担持させ、ルテニウムを活性成分として含有させてなる炭化水素の水蒸気改質用触媒。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ジルコニアゾルを前駆体とするジルコニアを担持させたアルミナ担体に、酸化ランタン及びコバルトを助触媒として担持させ、ルテニウムを活性成分として含有させてなる炭化水素の水蒸気改質用触媒。

【請求項 2】 ジルコニアの担持量が触媒 100 重量部に対して 0.2~20 重量部である請求項 1 記載の炭化水素の水蒸気改質用触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は炭化水素の水蒸気改質用触媒に関し、更に詳しくは、触媒活性が高く、安価で機械的強度が高く、しかも触媒寿命が長いなどの優れた特性を有し、例えば、小型水素製造プラント、燃料電池用の水素製造プラント等に好適に利用することができる炭化水素の水蒸気改質用触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】炭化水素を水蒸気によって改質する反応は、合成ガスあるいは水素を製造するための反応として工業的に大規模に実施されている。この反応にはニッケル系触媒が一般的に使用されているが、高級炭化水素を水蒸気によって改質する場合、炭素析出を起こしやすく触媒寿命が短いという問題がある。また、ニッケル系触媒は省エネルギーのためにスチーム/カーボン比を小さくするとますます炭素析出を起こす傾向があり、3.0~6.0 という高いスチーム/カーボン比（モル比）を必要とするという難点もあり、その改良が試みられてきた。

【0003】一方、貴金属系触媒は炭素析出を起こし難いとされており、ニッケル系触媒に代替するものとして開発が試みられている。また、ジルコニアは触媒担体として H_2O を活性化作用を有し、水蒸気改質用触媒に利用すると炭素析出を抑える性能をもつといわれており、ジルコニアを担体としロジウム又はルテニウムを担持した触媒が種々提案されている。例えば、特開平 3-109942 号公報には、活性成分としてルテニウム、助触媒としてコバルトを用いた触媒が優れた性能を有していることが記載されている。しかしながら、これらの貴金属系触媒は運転に必要とするスチーム/カーボン比が 1.5~3.0 と小さく省エネルギーではあるが、担体であるジルコニアが高価で、かつ成形性、機械的強度が低いという問題があり、アルミナのように安価な担体を用い機械的強度に優れ、しかもジルコニアとしての性質を失わず、活性に優れた担体を開発することが望まれていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、燃料電池用の水素製造プラント等に好適に使用できる安価で、長寿命、高活性、高強度といった性能を有し、低スチーム/カーボン比で運転が可能な炭化水素の水蒸気改質用触媒

を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは前記目的を達成するために鋭意研究を行った結果、ジルコニアゾルを前駆体とするジルコニアを担持させたアルミナを担体として使用するとアルミナ担体とジルコニア担体の長所を兼ね備えた安価で機械的特性に優れた性質の担体が得られ、この担体に特定の助触媒を担持させ、特定な活性成分を含有させてなる触媒が炭化水素の水蒸気改質反応に対して優れた触媒性能を有することを見出し、この知見に基いて本発明を完成するに至った。

【0006】すなわち、本発明はジルコニアゾルを前駆体とするジルコニアを担持させたアルミナ担体に、酸化ランタン及びコバルトを助触媒として担持させ、ルテニウムを活性成分として含有させてなる炭化水素の水蒸気改質用触媒を提供するものである。

【0007】本発明において用いられるアルミナ担体に担持されたジルコニアは、ジルコニアゾルを前駆体とするものである。単にジルコニアそのもの又はジルコニアゾル以外の前駆体、例えば硝酸ジルコニアを用いてジルコニアを担持させたアルミナ担体を用いた触媒は、炭化水素の水蒸気改質反応に対して低活性であるばかりでなく、反応温度を上げると却って活性が低下する。ジルコニアゾルを前駆体とするジルコニアを担持させたアルミナ担体を使用した触媒は、ジルコニアそのものを担体にした触媒に匹敵する触媒活性を有するとともに機械的強度に優れ、熱的な影響に対する活性の耐久性にも優れた触媒となる。

【0008】ジルコニアの担持量は、触媒に対して、通常、0.2~20 wt%、好ましくは 1.0~5.0 wt% である。担持量が 0.2 wt% 未満ではジルコニアの助触媒としての効果が不十分となることがあり、20 wt% を超えるとその量に見合った助触媒効果が望めないばかりでなく、担体が高価になり、コスト上不利である。また 20 wt% を超えると、担持されたジルコニアの剥離が発生しやすくなる。

【0009】ジルコニアは触媒表面に存在していることが好ましく、また表面に選択的に付けることによって高価なジルコニアを有効に使用することができる。したがって、アルミナ担体にジルコニアを担持せしめるにあたっては、アルミナ又はアルミナ前駆体粉末とジルコニアゾルとの混練による方法も適用可能ではあるが、アルミナ担体をジルコニアゾルへ浸漬させたり、アルミナ担体へジルコニアゾルをスプレーして担持させることが好ましい。

【0010】ジルコニアの前駆体であるジルコニアゾルはその粒子形状が球形のもの又は球が直線的に連結した形状のもの等があり、いずれの形状のゾルも使用可能であるが、後者の形状のゾルであることが好ましく、その粒子の大きさは 50~2,000 オングストローム、好

ましくは100~1,000オングストロームであり、またジルコニアゾルが安定化されているpH領域は、酸性側、中性又はアルカリ性側いずれの領域であってもよい。

【0011】ジルコニアゾルのアルミナ担体への担持は、前述した如く、アルミナ担体のジルコニアゾル中への浸漬又はアルミナ担体へのジルコニアゾルのスプレーにより、アルミナ担体にジルコニアゾルを添着させることにより好適に行なわれる。添着には、通常、ジルコニア含量20~30wt%のゾル水溶液をそのまま使用できるが、ジルコニアの担持量を調節するために必要であればジルコニアゾルへの担体浸漬又はジルコニアゾルの担体へのスプレーを、中間に乾燥操作を加えて繰り返して行ってもよく、また、少量の担持でよい場合はジルコニアゾルを純水で更に希釈した後使用することができる。所定量のジルコニアゾルをアルミナ担体に添着させた後乾燥し、次いで好ましくは400~900℃で1~3時間焼成するとジルコニアが担持されたアルミナ担体を得られる。

【0012】本発明において用いられるアルミナ担体としては、一般に使用されているアルミナ担体であればどのような結晶構造のアルミナも利用することができるが、高温でも構造変化することがなく、しかも不活性である α -アルミナが好ましい。形状については、特に制限されず、例えば微粉末状、ビーズ状、ペレット状、板状、モノリス状等の任意の形状とすることができる。

【0013】このようにしてジルコニアを担持したアルミナ担体への助触媒としての酸化ランタン及びコバルトの担持は、以下のようにして行なわれる。

【0014】助触媒としての酸化ランタンのアルミナ担体への担持はランタン塩水溶液にアルミナ担体を浸漬する方法又はその水溶液を担体にスプレーする方法等によって行われる。原料として使用できる塩類は水溶性であり、熱分解した後触媒毒になるような成分をアルミナ担体上に残留させないものであればどのような塩類でも使用でき、熱分解の容易性又は経済性の点から硝酸塩類又はハロゲン化物の使用が好ましい。特に好ましくは硝酸ランタンが用いられる。これら酸化ランタン源は、一種単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

【0015】ランタン塩をアルミナ担体に添着後、アルミナ担体を400~900℃で焼成するとアルミナ担体に酸化ランタンが担持される。酸化ランタンの担持量は、触媒に対して、通常、0.1~10wt%、好ましくは0.5~5.0wt%である。担持量が0.1wt%未満では触媒活性が低下することがあり、10wt%を超えるとその量に見合った助触媒効果が望めなくなる。

【0016】助触媒としてのコバルトのアルミナ担体への担持も酸化ランタンのアルミナ担体への担持と同様に行われる。コバルト源としては、蓼酸塩、硝酸塩、炭酸

塩、酢酸塩、水酸化物、酸化物、ハロゲン化物、塩基性塩、アルコキシド、その他の有機化合物等が用いられ、特に好ましくは硝酸コバルトが用いられる。これらのコバルト源は一種単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。コバルトの担持量は、触媒に対して、通常、0.1~10wt%、好ましくは0.5~5.0wt%である。担持量が0.1wt%未満では触媒活性が低下することがあり、10wt%を超えるとその量に見合った助触媒効果が望めなくなる。

10 【0017】酸化ランタンとコバルトを助触媒として併用することにより炭化水素の転化率が著しく向上する。

【0018】本発明の触媒中に活性成分として含有させるルテニウムのアルミナ担体への担持も酸化ランタンの担体への担持と同様に行われる。ルテニウム源としては、ヨウ化ルテニウム、塩化ルテニウム等のハロゲン化ルテニウム、塩化ルテニウム酸アンモニウム等のハロゲン化ルテニウム酸塩、塩化ルテニウム酸等のハロゲン化ルテニウム酸、水酸化ルテニウム、二酸化ルテニウム、四酸化ルテニウム等の酸化ルテニウム、ルテニウム酸カリウム等のルテニウム酸塩、ルテニウムカルボニル等の有機ルテニウム化合物などが用いられる。このようなルテニウム源は一種単独を採用することができるし、またその二種以上を同時に採用することができる。特に好ましいのは塩化ルテニウムである。ルテニウムの担持量は、触媒に対して、通常、0.02~5.0wt%、好ましくは0.1~3.0wt%である。担持量が0.02wt%未満では触媒活性が低下することがあり、10wt%を超えるとその量に見合った助触媒効果が望めなくなる。ルテニウムも前記酸化ランタン及びコバルトと同様な方法で担体に担持される。

30 【0019】酸化ランタン、コバルト、ルテニウムの担持は別々に行ってもよいし同時に行ってもよい。好ましくは酸化ランタンを担持した後ルテニウムとコバルトを担持する。

【0020】上記のようにして得られた触媒は反応に供する前に還元する必要があるが、液相又は気相いずれでの還元でもよく、液相還元の場合は蟻酸カリウム、ホルマリン、ヒドラジン、ナトリウムボロハイドライド等の水溶液を使用し、40~80℃の加温下にて還元することができ、また気相還元の場合は触媒を100~600℃に保持し、水素ガスを流通しつつ還元することができる。

40 【0021】本発明の水蒸気改質用触媒は、炭化水素の水蒸気改質反応の促進に使用される。炭化水素としては、特に制限はなく、例えば、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン等の直鎖状若しくは分枝状の炭素数1~10の飽和脂肪族炭化水素、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロオクタン等の飽和脂環式炭化水素等が挙げられる。

【0022】また、炭化水素は、前記各種のものうち、一種単独であっても二種以上の混合物であってもよく、また、精製した各種石油留分であってもよい。炭化水素と反応させる水蒸気としては特に制限はない。

【0023】本発明の触媒を使用して反応を行う場合スチーム／カーボン比は通常、2～12、好ましくは2～8となるように炭化水素量と水蒸気量とを決定することが好ましい。

【0024】反応温度は、通常、500～850℃であり、好ましくは650～850℃である。反応圧力は、通常、0～50k g/cm²G、好ましくは0～20k g/cm²Gである。

【0025】反応方式としては、連続流通式、回分式等のいずれの方式であってもよいが、連続流通式が好適である。反応方式として連続流通式を採用する場合、炭化水素及び水蒸気の混合ガスのガス空間速度（GHSV）は、通常、1,000～40,000h⁻¹、好ましくは2,000～20,000h⁻¹である。反応形式としては、特に制限はなく、固定床式、移動床式、流動床式などを挙げることができる。反応器の形式としても特に制限はなく、例えば管型反応器等を採用することができる。

【0026】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0027】実施例1

（触媒の製造）水酸化アルミニウム500gに20gの純水を加え、ニーダー中にて混練した後乾燥し、次いで10メッシュパスの粉碎物となしたものにグラファイト15gを加え、混合した後3/16in×3/16inサイズに打錠し、次いでこの打錠物を電気炉中で、1,100℃×4hrs. 焼成することによって触媒担体前駆体（担体Aとする）を調製し、更にこれとは別に酸性側で安定化された30wt%のジルコニアゾル150ccを300ccピーカー中に秤取しておき、担体A60gを、このジルコニアゾル中に1.5hrs. 浸漬し、次いで取り出した後110℃×20hrs. 乾燥し、次いで電気炉中で500℃×1hr. 焼成し、触媒担体（担体Bとする）を調製した。

【0028】次に、硝酸ランタン1.6gを純水8ccに溶解準備しておいた硝酸ランタン水溶液をスプレー法によって担体B60gに添着し、110℃×20hrs. 乾燥した後、450℃×1hr. 焼成し触媒担体（担体Cとする）を調製した。

【0029】ジルコニア及び酸化ランタンを担持させたアルミナ担体に最後にルテニウム及びコバルトを担持させることにより触媒となすが、ルテニウム及びコバルトの担持は予め準備しておいたルテニウム金属として0.75wt%の塩化ルテニウム及びコバルト金属として3.75wt%の硝酸コバルトを含有する混合水溶液1

0ccを担体C上にスプレーすることによって行なったが、スプレー操作は2回に分けて行なった。即ち、まず混合水溶液5ccを担体C38gにスプレーした後、110℃×20hrs. 乾燥し、更に500℃×1hr. 焼成することにより第1回目のスプレーを終了し、次いで残りの混合水溶液5ccを再び担体C上にスプレー担持し、更に第1回目のスプレー操作時に同様に110℃×20hrs. 乾燥後、500℃×1hr. 焼成することにより触媒を得た。この触媒中のアルミナの一部はX線的にα・アルミナ化していた。

【0030】この触媒は水素還元後下記の組成を示し、そのヘキサン水蒸気改質性能評価及び機械的強度は表1の通りであった。

【0031】Ru 0.21wt%
ZrO₂ 3.20wt%
Co 1.00wt%
La₂O₃ 1.04wt%
Al₂O₃ BALANCE

【0032】比較例1

（触媒の製造）水酸化アルミニウム500gに20gの純水を加え、ニーダー中にて混練した後乾燥し、次いで10メッシュパスの粉碎物となしたものにグラファイト15gを加え、混合した後3/16in×3/16inサイズに打錠し、次いでこの打錠物を電気炉中で、1,100℃×4hrs. 焼成することによって触媒担体前駆体（担体Aとする）を調製し、更にこれとは別に酸性側で安定化された30wt%のジルコニアゾル150ccを300ccピーカー中に秤取しておき、担体A60gを、このジルコニアゾル中に1.5hrs. 浸漬し、次いで取り出した後110℃×20hrs. 乾燥し、次いで電気炉中で500℃×1hr. 焼成し、触媒担体（担体Bとする）を調製した。

【0033】次に、ジルコニアを担持させたアルミナ担体に最後にルテニウム及びコバルトを担持させることにより触媒となすが、ルテニウム及びコバルトの担持は予め準備しておいたルテニウム金属として0.75wt%の塩化ルテニウム及びコバルト金属として3.75wt%の硝酸コバルトの混合水溶液10ccを担体B38gに実施例1と同様に2回に分けてスプレーすることによって行い、スプレー操作後、110℃×20hrs. 乾燥し、次いで電気炉中で500℃×1hr. 焼成することにより触媒を得た。この触媒中のアルミナの一部はα・アルミナ化していた。

【0034】この触媒は水素還元後下記の組成を示し、そのヘキサン水蒸気改質性能評価及び機械的強度は表1の通りであった。

【0035】Ru 0.21wt%
Co 1.00wt%
ZrO₂ 3.20wt%
Al₂O₃ BALANCE

【0036】比較例2

市販のジルコニアに、塩化ルテニウム（ルテニウム金属としてジルコニアに対して0.5wt%）及び硝酸コバルト（コバルト金属としてジルコニアに対し1.0wt%）を溶解したものを含浸させ、120℃にて6時間乾燥した後、500℃にて1時間かけ焼成することにより触媒を調製した。

【0037】この触媒は水素還元後下記の組成を示し、そのメタン水蒸気改質性能評価結果及び機械的強度は表1の通りであった。

【0038】Ru 0.5wt%
Co 1.0wt%
ZrO₂ BALANCE

（水蒸気改質反応）実施例及び比較例の触媒の性能評価は、下記の条件によって実施された。

* n-ヘキサン水蒸気改質反応性評価条件

触媒使用量 25cc
触媒サイズ 3/16in×3/16in（打錠品）
出口全ガス空間速度 5,000hr⁻¹
スチーム／カーボン 2.5（モル比）
圧力 常圧
反応温度 750℃
反応時間 7日間

10 触媒の性能を示すヘキサン転化率（%）は下式によって計算した。n-ヘキサン水蒸気改質反応性評価においてはメタン、ヘキサン以外にも炭化水素化合物が検出されたが、生成量が微量なので無視した。

【0039】

* 【数1】

$$\text{ヘキサン転化率 (\%)} = \frac{\text{CO}_{\text{out}} + \text{CO}_{2\text{out}}}{6 \times \text{ヘキサン}_{\text{out}} + \text{CH}_4_{\text{out}} + \text{CO}_{\text{out}} + \text{CO}_{2\text{out}}} \times 100$$

ここで、CO_{out} : 触媒層出口側におけるCO濃度（%）

※（%）

20 CH_{4 out} : 触媒層出口側におけるCH₄濃度（%）

CO_{2 out} : 触媒層出口側におけるCO₂濃度（%）

【0040】

ヘキサン_{out} : 触媒層出口側におけるヘキサン濃度

※

【表1】

	組成	改質性能 (ヘキサン転化率 %)	機械的強度 (Kg) (木屋式強度計)
実施例1	Ru-Co/La ₂ O ₃ /ZrO ₂ /Al ₂ O ₃	84.0	43
比較例1	Ru-Co/ZrO ₂ /Al ₂ O ₃	78.0	43
比較例2	Ru-Co/ZrO ₂	76.5	20

【0041】

【発明の効果】本発明により燃料電池用の水素製造プラント等に好適に使用できる安価で、長寿命、高活性、高 ★

★強度といった性能を有し、低スチーム／カーボン比で運転が可能な炭化水素の水蒸気改質用触媒が得られた。

フロントページの続き

(72)発明者 北村 忠邦

神奈川県藤沢市辻堂元町5丁目16番地31

☆

☆ (72)発明者 古谷 敦

埼玉県幸手市東1丁目18番地27幸手スカイ
ハイツ611号